

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-297968 (Reference 3)

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/48
H01B 1/14
// G11B 15/00
G11B 15/60

(21)Application number : 09-109855

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 25.04.1997

(72)Inventor : MIGAKI SHUNJI
NAKAHARA MASAHIRO

(54) SEMICONDUCTIVE ZIRCONIA SINTERED COMPACT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively obtain a sintered compact capable of dissipating static electricity at a moderate rate without considerably deteriorating the mechanical properties inherent in zirconia and having a specific volume resistivity, by adding each specific amount of the respective oxides of Fe, Co, Ni and/or Cr as electroconductivity-imparting agent to stabilizer-contg. ZrO₂ followed by conducting a sintering which is allowed in an oxidative atmosphere.

SOLUTION: This sintered compact is obtained by sintering a mixture of 60-90 wt.% of stabilizer-contg. ZrO₂ and 10-40 wt.% of an electroconductivity-imparting agent. The volume resistivity of this sintered compact is 10⁵-10⁹ Ω·cm. The major material ZrO₂ to be used has been partially stabilized with such a stabilizer as Y₂O₃, MgO, CaO or CeO₂. The amounts of these stabilizers to be used, based on the ZrO₂, are as follows: Y₂O₃: 3-9 mol.%, MgO: 16-26 mol.%, CaO: 8-12 mol.%, and CeO₂: 1-16 mol.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3261065

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-297968

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
C 0 4 B 35/48		C 0 4 B 35/48	Z
H 0 1 B 1/14		H 0 1 B 1/14	
// G 1 1 B 15/00	3 2 1	G 1 1 B 15/00	3 2 1 H
15/60		15/60	B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平9-109855	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地
(22) 出願日	平成9年(1997)4月25日	(72) 発明者	三坂 俊二 鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内
		(72) 発明者	中原 正博 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 半導電性ジルコニア焼結体

(57) 【要約】

【課題】 簡単かつ安価に製造することができるとともに、ジルコニアの持つ機械的特性を大きく低下させることなく静電気を適度な速度で逃がすことが可能な半導電性ジルコニア焼結体を提供する。

【解決手段】 安定化剤を含む ZrO_2 を60～90重量%に対し、導電性付与剤として、Fe, Co, Ni, Crの酸化物のうち1種以上を10～40重量%含有させることで、 $10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot cm$ の体積固有抵抗値を有する半導電性ジルコニア焼結体を形成する。

(2)

特開平10-297968

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】安定化剤を含む ZrO_2 を60～90重量%と、導電性付与剤として、Fe、Co、Ni、Crの酸化物のうち1種以上を10～40重量%とからなり、その体積固有抵抗値が $10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする半導電性ジルコニア焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高強度を維持しながら半導電性を有するジルコニア焼結体に関するものであり、具体的には、半導体装置、磁気ヘッド、電子部品等の製造工程で使用する治工具や、テープガイド、画像形成装置に用いられる分離爪などの静電気除去作用を必要とする用途に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】従来、構造部品材料として使用されているアルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素等を主成分とするセラミック焼結体は、高強度でかつ高硬度を有するとともに、耐熱性や耐食性に優れることから、様々な分野で使用されているが、特に優れた機械的強度や摺動特性が要求されるような用途ではジルコニア焼結体が用いられている。

【0003】ところで、ジルコニア焼結体は高絶縁材料であるため、半導体製造装置等で使用される搬送アームやウェハ把持用ピンセット、あるいはプリンタなどの画像形成装置において使用される分離爪、さらには磁気テープなどのテープ状体を搬送、案内するのに用いられるテープガイドなど、静電気の除去作用が必要とされる用途に使用するには、ジルコニア焼結体の体積固有抵抗値（以下、抵抗値と略称する。）を $10^8 \Omega \cdot cm$ 以下とする必要があり、その為、ジルコニア焼結体に導電性付与剤を含有させ、抵抗値を小さくすることが試みられている。

【0004】例えば、特開昭60-103078号公報には、 Y_2O_3 や MgO で安定化した ZrO_2 を主体とし、これに導電性付与剤としてTiC、TaC、WC等の炭化物のうち少なくとも1種以上を含有してなり、抵抗値を $0.5 \sim 60 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ とした導電性ジルコニア焼結体が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記導電性ジルコニア焼結体では抵抗値が低すぎることから、静電気を逃がすと一気に除去されるため、大気摩擦によって超高電圧の放電が発生するといった課題があった。その為、例えば、上記ジルコニア焼結体によりテープガイドを形成し、磁気テープとの摺動に伴う静電気を除去しようとする、磁気テープの記録内容が破壊される恐れがあった。

【0006】また、このようなジルコニア焼結体を製造するには、非酸化性雰囲気中にて焼成しなければなら

いことから特殊な装置が必要となり、さらに上記導電性付与剤は原料自体が高価であることから製造コストが高くなるといった課題があった。

【0007】本発明の目的は、酸化雰囲気中での焼成が可能で安価に製造でき、かつジルコニアのもつ機械的特性を大きく低下させることなく静電気を適度な速度で逃がすことが可能な半導電性ジルコニア焼結体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、上記課題に鑑み、本発明の半導電性ジルコニア焼結体は、安定化剤を含む ZrO_2 を60～90重量%と、導電性付与剤として、Fe、Co、Ni、Crの酸化物のうち1種以上を10～40重量%とからなり、その体積固有抵抗値が $10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする。

【0009】即ち、本発明の半導電性ジルコニア焼結体は、導電性付与剤として、Fe、Co、Ni、Crの酸化物のうち1種以上を含有させることにより、これらの導電性付与剤が粒界相を構成し、ジルコニアのもつ強度を大きく低下させることなく焼結体の体積固有抵抗値を $10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot cm$ の半導電性を持たせることができることを見出したものである。

【0010】その為、静電気を適度な速度で逃がすことができるため、ジルコニア焼結体と当接する物体が電気的な影響を受け易いものであっても、破壊することなく静電気を除去することができる。

【0011】しかも、上記導電性付与剤は、いずれも酸化物であるため酸化雰囲気中での焼成が可能であることから、焼成に特殊な装置を用いる必要がなく、また、これらの導電性付与剤は安価に入手することができるため、簡単かつ安価に製造することができる。

【0012】ただし、上記導電性付与剤の含有量が10重量%未満となると、抵抗値を下げる効果が小さく、逆に、40重量%より多くなると、抵抗値が $10^5 \Omega \cdot cm$ 未満となり、静電気が一気に逃げ易くなるために、大気摩擦による超高電圧の放電が発生する恐れがあるとともに、焼結体の機械的特性（曲げ強度、破壊靱性値、硬度など）が大きく低下するため、ジルコニア本来の機械的特性を発揮できなくなる。

【0013】その為、導電性付与剤の含有量は10～40重量%、好ましくは20～30重量%とすることが必要である。

【0014】また、主体をなす ZrO_2 は、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 CeO_2 等の安定化剤で部分安定化したものを使用する。

【0015】具体的には、安定化剤として Y_2O_3 を用いる時には、 ZrO_2 に対して3～9mol%の範囲で添加し、 MgO を用いる時には、 ZrO_2 に対して16～26mol%の範囲で添加し、 CaO を用いる時には、 ZrO_2 に対して8～12mol%の範囲で添加

(3)

特開平10-297968

3

し、 CeO_2 を用いる時には、 ZrO_2 に対して10～16mol%の範囲でそれぞれ添加すれば良く、これらの範囲で安定化剤を添加すれば、全ジルコニア量に対する単斜晶以外のジルコニア（正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニア）量を90%以上とすることができるため、導電性付与剤を含有したことによる強度低下を抑え、曲げ強度580MPa以上、破壊靱性値5MPa $\text{m}^{1/2}$ 以上の高強度と、ビッカース硬度9.5GPa以上の高硬度を実現することができる。

【0016】即ち、ジルコニアの結晶状態には立方晶、正方晶、単斜晶の3つの状態があり、特に、正方晶ジルコニアは外部応力に対し、応力誘致変態を受けて単斜晶ジルコニアに相変態し、この時に生じる体積膨張によってジルコニアの周囲に微小なマイクロクラックを形成して外部応力の進行を阻止できるため、ジルコニア焼結体の強度を高めることができる。

【0017】その為、このジルコニア焼結体により半導*

I_1 、(111) + I_2 、(-111)

$$X_n = 1 - \frac{I_1(111) + I_2(-111) + I_t(111)}{I_1(111) + I_2(-111) + I_t(111)} \times 100$$

X_n : 全ジルコニア量に対する単斜晶以外のジルコニア量 (%)

I_1 : 単斜晶ジルコニアのX線回折強度

I_t : 正方晶ジルコニア+立方晶ジルコニアのX線回折強度

【0021】さらに、原料粉末中や製造工程中において、 Al_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 、 Na 、 Fe 等が不純物として混入する恐れがあるが、これらは2.0重量%以下の範囲であれば含有していても良い。

【0022】一方、このような半導電性ジルコニア焼結体を製造するには、平均粒子径が0.5～1.0 μm の ZrO_2 粉末と安定化剤としての Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 CeO_2 の粉末、及び導電性付与剤として Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Cr_2O_3 のうち1種以上の酸化物粉末を用いるか、あるいは焼成中にこれらの材料に変化しうる水酸化物粉末や炭酸塩粉末等を用い、安定化剤を含む ZrO_2 が60～90重量%、導電性付与剤が10～40重量%となるように調合し、これらを乾式又は湿式で混合する。なお、湿式の場合はスプレードライヤー等で乾燥造粒して顆粒を製作することもできる。

【0023】そして、乾式による原料粉末や湿式による顆粒を型内に充填し、メカプレス成形法やラバープレス成形法等の公知の成形手段により所定の形状に成形するか、あるいは湿式による泥漿を押出成形法や射出成形法、テープ成形法等の公知の成形手段により所定の形状に成形したのち、酸化雰囲気中にて1～3時間程度焼成する。この時、焼成温度が1360℃未満であると完全に焼結させることができず、1450℃より高くなると

4

*体製造装置等で使用される薄肉の搬送アームやウェハ把持用ピンセット、あるいはプリンタなどの画像形成装置において紙をローラから分離するのに使用される分離爪、さらには磁気テープなどのテープ状体を搬送、案内するのに用いられるテープガイド等を形成すれば、短期間で摩耗したり、破損することがないため、長期間にわたって好適に使用することができる。

【0018】なお、ジルコニア焼結体中における ZrO_2 の平均結晶粒子径は0.3～1.0 μm 、好ましくは0.4～0.6 μm のものが良い。

【0019】また、ジルコニア焼結体中における全ジルコニア量に対し、単斜晶以外のジルコニア量を算出するには、X線回折により単斜晶ジルコニアのX線回折強度と、正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニアのX線回折強度をそれぞれ測定し、数1により算出すれば良い。

【0020】

【数1】

シンターオーバーとなるために、いずれもジルコニア焼結体の強度や硬度を高めることができない。その為、1360～1450℃の温度で焼成することが重要である。

【0024】このような条件にて製作すれば、全ジルコニア量に対する単斜晶以外のジルコニア量が90%以上であり、曲げ強度580MPa以上、破壊靱性値5MPa $\text{m}^{1/2}$ 以上、ビッカース(Hv)硬度9.5GPa以上を有するとともに、 $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する半導電性ジルコニア焼結体を得ることができる。

【0025】なお、 ZrO_2 と安定化剤の混合において共沈法を用いても良く、この共沈法を用いれば、微細かつ均一に安定化剤が分散された ZrO_2 を得ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明する。

【0027】平均粒子径0.6 μm の ZrO_2 粉末に対し、 Y_2O_3 粉末を3mol%添加するとともに、導電性付与剤として Fe_2O_3 粉末を30重量%添加し、さらにバインダーと溶媒を加えて混練乾燥することにより顆粒を製作した。そして、この顆粒を金型中に充填してメカプレス成形法により1.0ton/ cm^2 のプレス

(4)

特開平10-297968

5

圧にて所定の形状に成形し、しかるのち、1390℃の大気雰囲気中にて2時間程度焼成することによりジルコニア焼結体を得た。

【0028】そして、このジルコニア焼結体をX線回折により単斜晶ジルコニアのX線回折強度と正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニアのX線回折強度をそれぞれ測定し、全ジルコニア量に対する単斜晶以外のジルコニア量を数1より算出したところ99%が単斜晶以外のジルコニアであった。

【0029】また、上記ジルコニア焼結体を3mm×4mm×50mmの角柱状に切削したあと、表面を中心線平均粗さ(Ra)0.1μmに研磨して試料を作製し、この試料をJIS R1601に基づく3点曲げ試験により曲げ強度と破壊靱性値を測定したところ、曲げ強度843MPa、破壊靱性値5.6MPa^{1/2}を有していた。

【0030】また、別の試料を用意し、ビッカース硬度(Hv)を測定したところ11.3GPaを有しており、さらに別の試料を4端子法にて、体積固有抵抗値を*

6

*測定したところ、 $2.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0031】そこで、静電気の除去具合を見るために、2.5mm×6mm×40mmの角柱状をしたジルコニア焼結体を用意し、一方端に1000Vの電圧を印加し、他方端における電圧値が100Vとなるまでの降下時間を測定したところ、0.1~20秒の時間を要し、大気摩擦による放電を生じることなく適度な速度で静電気を逃がすことができ良好であった。

【0032】(実施例1)上記実施形態におけるジルコニア焼結体において、導電性付与剤である Fe_2O_3 の含有量を変化させた時の機械的特性(曲げ強度、破壊靱性値、ビッカース硬度)と、電気的特性(体積固有抵抗値及び静電気の除去具合)について測定した。なお、機械的特性及び電気的特性については前記実施形態と同様の方法にて測定した。

【0033】それぞれの結果は表1に示す通りである。

【0034】

【表1】

No.	焼結体組成比 ZrO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	全ジルコニア量に対する 単斜晶以外の ジルコニア量(%)	焼成 温度 (℃)	曲げ 強度 (MPa)	破壊 靱性値 (MPa ^{1/2})	ビッカース 硬度 (GPa)	体積固有 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電気 除去具合
※1	95	5	100	1480	1170	6.1	12.5	10^{11}	×
※2	92	8	99.6	1450	1098	6.1	12.5	10^{10}	×
3	90	10	99.5	1450	1069	6.0	12.5	10^9	○
4	80	20	99.0	1420	822	6.0	12.3	10^7	○
5	70	30	99.0	1390	843	5.6	11.9	10^6	○
6	60	40	93.7	1350	688	5.4	9.9	10^5	○
※7	55	45	84.2	1340	639	5.4	9.2	10^4	×
※8	50	50	72.5	1325	590	5.0	8.8	10^4	×

※は本発明範囲外のものである。

【0035】この結果、 Fe_2O_3 の含有量が10重量%未満である試料No. 1, 2は、ジルコニアの持つ優れた機械的特性を有していたものの、体積固有抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と絶縁性が高いために、静電気の除去効果が得られなかった。

【0036】また、 Fe_2O_3 の含有量が40重量%より多い試料No. 7, 8では、機械的特性の低下が見ら

れたものの、曲げ強度580MPa以上、破壊靱性値5MPa^{1/2}以上、ビッカース硬度(Hv)9.5GPa以上を有していた。しかしながら、 Fe_2O_3 の含有量が多すぎるために、体積固有抵抗値が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ にまで低下した結果、静電気が一気に逃げてしまうといった問題があった。

【0037】これに対し、 Fe_2O_3 の含有量が10~

(5)

特開平10-297968

7

40重量%の範囲にある試料No. 3～6は、いずれも曲げ強度580MPa以上、破壊靱性値5MPa^{1/2}以上、ビッカース硬度(Hv)9.5GPa以上と優れた機械的特性を有していた。

【0038】しかも、体積固有抵抗値を $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ とすることができるため、静電気を適度な速度で逃がすことができ、優れた静電気除去効果も有していた。

【0039】この結果、導電性付与剤であるFe₂O₃を10～40重量%の範囲で含有量すれば、ジルコニア*10

8

*の持つ機械的特性を大きく低下させることなく、優れた静電気除去効果を有する半導電性ジルコニア焼結体が得られることが判る。

【0040】(実施例2)次に、他の導電性付与剤として、NiO, Co₃O₄, Cr₂O₃を用いたジルコニア焼結体を試作し、これらの機械的特性及び電気的特性を前記実施形態と同様の方法にて測定した。

【0041】それぞれの結果は表2に示す通りである。

【0042】

【表2】

No	焼結体の組成比 ZrO ₂ (wt%)	導電性付与剤 (wt%)	全焼結体組成比 付与剤以外 の組成比 (%)	焼成 温度 (℃)	曲げ 強度 (MPa)	破壊 靱性値 (MPa ^{1/2})	ビッカース 硬度 (Hv)	体積固有 抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$	静電気 除去具合
8	90	NiO:10	99.9	1450	1035	5.9	12.3	10^5	○
10	80	NiO:40	92.9	1350	712	5.9	8.7	10^5	○
11	90	CoO:10	99.0	1450	988	6.0	12.0	10^6	○
12	60	CoO:40	94.1	1350	590	5.2	8.6	10^6	○
13	80	Cr ₂ O ₃ :10	99.2	1450	1011	5.9	12.1	10^6	○
14	60	Cr ₂ O ₃ :40	91.9	1350	842	5.4	8.6	10^6	○

【0043】この結果、導電性付与剤としてNiO, Co₃O₄, Cr₂O₃を用いた場合においてもその含有量を10～40重量%とすれば、ジルコニアの持つ機械的特性を大きく低下させることなく、優れた静電気除去効果を有する半導電性ジルコニア焼結体が得られることが判った。

【0044】なお、導電性付与剤として添加したCo₃O₄は焼結体中においてCoOの状態で存在していた。

【0045】

【発明の効果】以上のように、本発明の半導電性ジルコニア焼結体は、安定化剤を含むZrO₂を60～90重量%と、導電性付与剤として、Fe, Co, Ni, Crの酸化物のうち1種以上を10～40重量%とからなり、その体積固有抵抗値を $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ としたことから、ジルコニアの持つ機械的特性を大きく低下

させることなく、静電気を適度な速度で逃がすことができる。その為、この半導電性ジルコニア焼結体により、半導体製造装置で使用される搬送アームやウェハ把持用ピンセット、あるいはプリンタなどの画像形成装置において使用される分離爪、さらには磁気テープなどのテープ状体を搬送、案内するのに用いられるテープガイド等を形成すれば、静電気による悪影響を受けることがなく、また、短期間で摩耗したり、破損することがないため、長期間にわたって好適に使用することができる。

【0046】しかも、上記半導電性ジルコニア焼結体は酸化雰囲気中での焼成が可能であるため、特殊な装置を必要とせず、さらに、本発明で使用する導電性付与剤は原料自体が安価に入手できるため、簡単かつ安価に製造することができる。

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE EXAMINED PATENT
PUBLICATION (Kokoku) NO. 52-15360 (Reference 4)

Title of the Invention:

Method for Producing Heat Resistant Electrode

Publication Date: April 28, 1977

Patent Application No.: 47-54162

Filing Date: March 30, 1972

Applicant: Agency of Industrial Science and Technology

Priority Claimed: none

[SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

1. A process for producing a heat resistant electrode characterized in that the process comprises adding a small amount of boron oxide to a mixture of zirconia and lanthanum chromite, and then sintering the obtained mixture.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

The present invention relates to a novel heat resistant electrode mainly composed of zirconia.

A zirconia has been keenly studied as a heat resistivity electrode, especially an electrode used for magnetohydrodynamic (MHD) generation of electricity, since zirconia has a remarkable electric conductivity at a temperature of more than 1000°C, and remarkable heat resistivity and oxidation resistivity under ambient atmosphere.

Though conventional zirconia electrodes have a relatively low conductivity at a low temperature of, e.g. 100°C, the zirconia electrode of the present invention has a remarkably large conductivity even at a low temperature.

The zirconia electrode of the present invention can be produced by adding a small amount of boron oxide to a mixture of zirconia and lanthanum chromite and then sintering the obtained mixture at a temperature of 1200 to 1500°C for few minutes to few dozen minutes while pressing the mixture at a pressure of about (200 kg/cm² in a graphite mold. Lanthanum chromite in the sintered body thus produced will be reduced and the sintered body has a larger resistivity of about 100 KΩ-cm. Therefore, it required to lower the resistivity by oxidizing it. The oxidation treatment can be achieved by heating it in an oxidizing atmosphere. The temperature required for the treatment depends on oxygen partial pressure, treating period of time, etc. If the heating treatment is performed in atmosphere, a heat treatment for about 2 hours at a temperature of about 1500°C is sufficient.

The sintering can be performed in atmosphere and under atmospheric pressure, and in this case, the oxidizing treatment after sintering is not necessary.

(Attorney added underlines)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.